

BS143 703-205-8000  
3313-1100P  
TSAI et al.  
January 29, 2004  
1071

# 中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS,  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2003 年 03 月 11 日  
Application Date

申請案號：092105266  
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局長  
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 6 月 9 日  
Issue Date

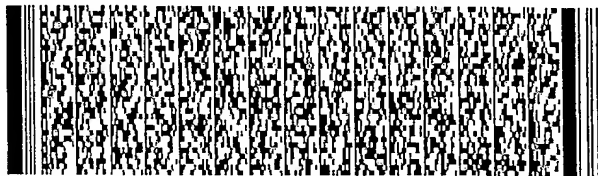
發文字號：09220561930  
Serial No.

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	固態電解電容器以及其製造方法
	英 文	
二、 發明人 (共2人)	姓 名 (中文)	1. 蔡麗端 2. 杜倫璋
	姓 名 (英文)	1. Li-Duan TSAI 2. Yi-Chang DU
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW
	住居所 (中 文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 2. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號
	住居所 (英 文)	1. Bldg. 77, 195-5 Sec. 4, Chung Hsing Rd. Chutung, Hsinchu, Taiwan 31015, R. O. C 2. Bldg. 77, 195-5 Sec. 4, Chung Hsing Rd. Chutung, Hsinchu, Taiwan
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	名稱或 姓 名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1.
	代表人 (中文)	1. 翁政義
	代表人 (英文)	1. Cheng-I WENG



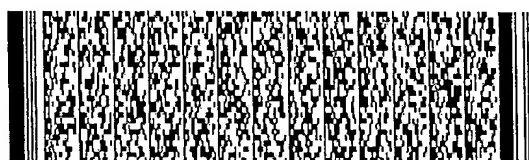
四、中文發明摘要 (發明名稱：固態電解電容器以及其製造方法)

一種固態電解電容器以及其製造方法，係於電解電容器素子正負極間之導電性高分子含浸聚合後，再將其浸泡於含有非共軛高分子前驅物之有機溶液中，待此有機溶液充分滲入導電性高分子之分子間孔隙後，透過聚合或交聯反應使電解質中之導電性高分子與非共軛高分子作用形成互穿網狀或半互穿網狀結構(intrepenetration or semi-interpenetration network)的複合高分子材質，藉以構成該固態電解電容器之電解質部分，以完成固態電解電容器之製作；本發明所揭露的方法步驟包含有：首先在電容器素子之正負極間形成導電性高分子層，接著將電容器素子含浸於非共軛高分子溶液中，在適當的條件下引發交聯或聚合反應，最後封裝電容器素子並且進行充電老化修補電容器素子之漏電，藉以完成該電解電容器之製造過程。

伍、(一)、本案代表圖為：第1圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

六、英文發明摘要 (發明名稱：)



四、中文發明摘要 (發明名稱：固態電解電容器以及其製造方法)

- 1 正極鋁
- 2 氧化鋁介電層
- 3 電解質
  - 3-1 導電性高分子
  - 3-2 非共軛高分子
- 4 隔離紙
- 5 負極鋁

六、英文發明摘要 (發明名稱：)



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

無

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



【發明所屬之技術領域】

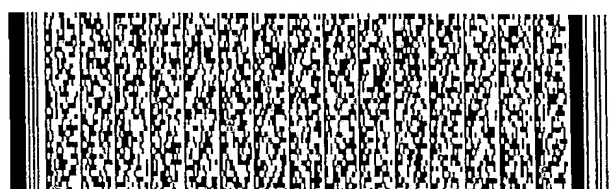
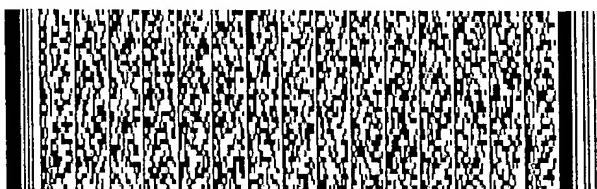
本發明係為一種電容器之製造方法，特別是一種將固態電解電容器之電解質部分，透過其導電性高分子與非共軛高分子作用產生具有較佳的製程良率、熱穩定性與可靠度之固態電解電容器以及其製造方法。

【先前技術】

由於導電性高分子較傳統電解電容器所用的液態電解液或是固態有機半導體錯鹽，如TCNQ複合鹽，有更高的導電度，且具有適度的高溫絕緣化特性，因此導電性高分子成為現今電解電容器所使用之固態電解質的開發潮流。

最早將導電性高分子應用於電解電容器之電解質之文獻，可見諸於Jesse S. Shaffer等人於1983年所申請之美國專利4609971。其方法是將可溶性的polyaniline粉末及摻雜劑LiClO<sub>4</sub>溶於含水之butyrolactone中，再將電容器之陽極鋁箔含浸此混合溶液，隨後並將鋁箔上的溶劑驅除，完成電解質的含浸工作。由於polyaniline等導電性高分子不易滲入陽極箔等閥金屬之微孔中，因此此法所得之電容器之含浸率差、阻抗高。因此在隨後的研究中Tsuchiya等人先在電容器之介電層表面以高溫裂解法形成二氧化錳，再以電化學法形成高導電度的導電性高分子層。

此外，Gerhard Hellwig, Stegen等人首先於美國專利4803596號揭露以化學氧化聚合法將導電性高分子作為電容器之電解質。其方法是將電容器正箔分別含浸導電性



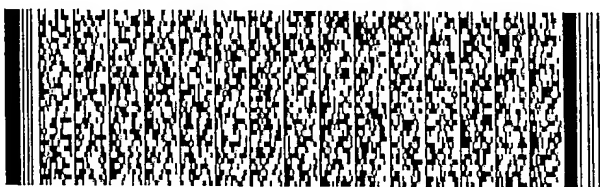
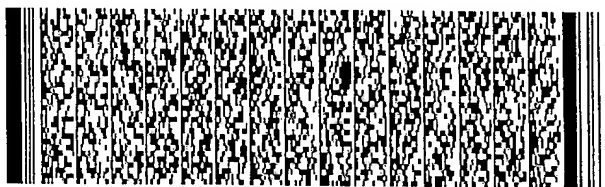
## 五、發明說明 (2)

高分子單體及氧化劑溶液後，於適當條件下使導電性高分子單體聚合，如此反覆多次以累積足夠的導電性高分子電解質之厚度。

不論是以電化學聚合法或化學氧化聚合法，所製作出的導電性高分子普遍呈現硬而脆的機械物性，尤其是化學氧化聚合法，因為所使用的氧化劑多半需溶於溶劑中方可使用，故聚合過程中因為溶劑的存在使得最終所獲得的導電性高分子呈疏鬆狀態，機械性質更形脆弱。這樣的結果使得電容器素子在製程中的封裝、運輸等過程中極易因為外力作用，使得導電性高分子自電容器正負極表面剝離甚至碎裂而降低電容器的製程良率。此外，導電性高分子與電容器之正負極等物質界面接著特性差，導電性高分子在電容器長期的使用過程中，極易自電容器正負極表面剝離使電容器特性急速衰退而失效。

因此，如何提高高分子電解質之機械強度與物理結構之熱穩定性，為開發固態電解電容器所必需面對之重要課題。

日本專利2001250743揭露，將具有優良機械性質之纖維混入固態電解電容器之導電性高分子電解質層中，形成導電性高分子複合材料，可提高電容器電解質層的機械強度。然而，若使用碳纖維作為電解質層的補強材料，雖然可同時提升電解質的整體導電度及機械強度，但是當碳纖維混入導電性高分子作為電容器之電解質時極易直接與電極表面接觸，而碳纖維具有極高的耐電壓不易以老化方式



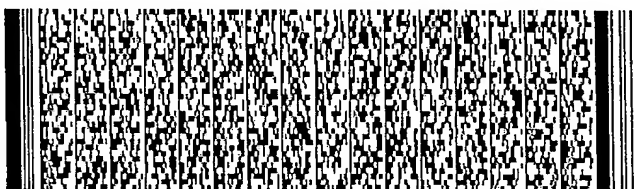
### 五、發明說明 (3)

絕緣化，使電容器漏電流極高甚至發生短路的現象。若使用絕緣性的材質如玻璃纖維，將會使電解質的整體導電度下降。且於電解質中添加纖維的做法無法解決導電性高分子本身與電極表面接著性不佳的問題，在長時間的使用環境中，導電性高分子最終仍有可能從電極表面剝離。

歐洲專利0617442揭露在含有導電性高分子單體、電解質溶劑所組成的電化學聚合反應的溶液中添加具有carboxylic acid或hydroxyl官能基的高分子。以此電化學聚合溶液所聚合形成的導電性高分子電解質與電容器素子之陽極表面具有良好的接著特性且電容器在高溫高濕的環境中仍可保持良好的特性與可靠度。然而此法只能使用可溶解性的線性高分子(linear polymer)，故此種導電性共軛高分子與線性高分子所組成的聚摻合物(polymer blend)不如交聯結構高分子，且必須考量不同高分子間的相容性問題，以避免高溫發生相分離，因此在高分子的選擇上有許多的限制。再者，許多機械性質與熱性質良好的高分子，僅能溶於非醇系的有機溶液中，故此法僅適於聚合溶液為非醇系有機溶劑系統之電化學聚合法，對於以水相聚合的導電性高分子如polyaniline，或是基於含浸液穩定性等因素的考量，而使用醇類溶劑的化學氧化聚合法，上述的方法並不適用。

#### 【發明內容】

有鑑於此，本發明係提供一種具有高機械強度、熱穩定性物理結構、較佳的製程良率、以及可靠度之固態電解





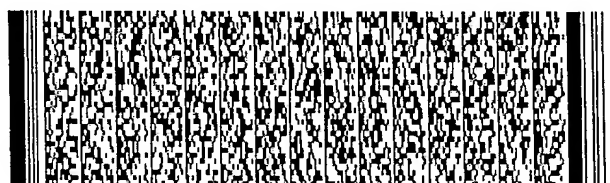
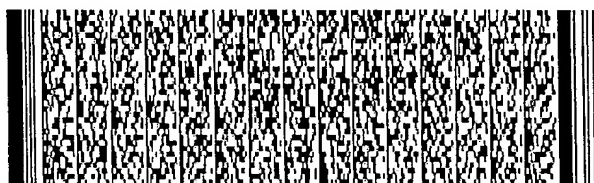
#### 五、發明說明 (4)

電容器以及其製造方法，本發明所揭露之步驟流程包含首先在電容器素子之正負極間形成導電性高分子層，接著將電容器素子含浸於非共軛高分子溶液中，然後在適當條件下引發交聯和聚合反應的發生，藉以於電容器素子之正負極間形成互穿網或半互穿網狀結構(intrepenetration or semi-interpenetration network)之導電性複合物質，最後封裝電容器素子並且進行充電老化修補電容器素子之漏電，藉以完成該電解電容器之製造過程。

透過本發明所揭露的方法流程，可以改善固態電解電容器之固態電解質之機械強度、物理結構之熱穩定性以及電解質與電容器正負極間的界面接著特性以提高電容器之製程良率及使用可靠度。

#### 【實施方式】

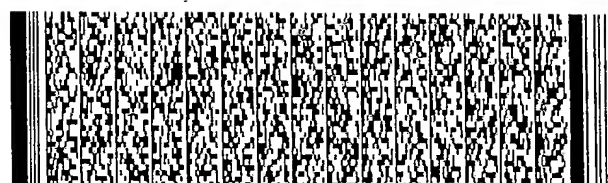
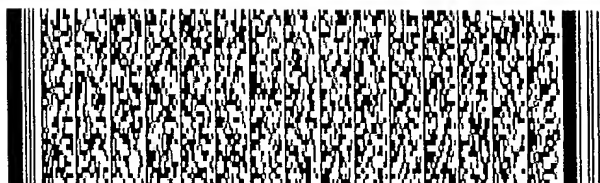
本發明所揭露之固態電解電容器係包含填充於電容器素子正負極間之電解質，如「第1圖」揭露本發明之電容器結構示意圖，圖中顯示正極鋁1、氧化鋁介電層2、電解質3、隔離紙4、負極鋁5之結構相對配置關係，其中電解質係由導電性高分子3-1與非共軛高分子3-2之分子鏈彼此糾纏穿插或交聯所構成之複合物質。此一複合電解質填充於隔離紙之纖維空隙與正負極之空間並滲入正負極微孔中。其特徵在於電解質係由導電性高分子以及非共軛高分子產生作用所形成之導電性複合物質所構成，此電解質之化學結構係為互穿網結構或者是半互穿網結構，介於固態電解電容器之正負極之間；其中導電性高分子係為共軛導電性



##### 五、發明說明 (5)

高分子，可為(口塞)吩化合物(thiophene)、(口比)咯pyrrole、苯胺(aniline)以及此三種單體之相關衍生物之導電性高分子化合物；而非共軛高分子係可為含有環氧基(epoxy)、含有氫氧基(hydroxyl)以及含有羧基(carboxyl)之高分子化合物、前驅化合物或前驅物之交聯化合物；此一固態電解電容器同時具有界面粘著性、機械性質與物理結構熱穩定性的互穿網或半互穿網結構的固態電解電容器之高分子電解質；在製程中非共軛高分子層亦可同時包覆於固態電解電容器素子外圍，用以提昇該固態電解電容器素子之機械性質。

本發明所揭露固態電解電容器之製造方法係為首先在電容器素子之正負極間形成導電性高分子之後，利用導電性高分子結構呈疏鬆多孔狀態的特性，將此素子含浸於事先調配好的非共軛高分子、非共軛高分子單體或前驅物(precursor)溶液中，使此非共軛高分子液體能夠充分浸透導電性高分子之微孔中，並於隨後再將此高分子單體或預前驅物引發聚合和交聯反應，使此導電性高分子和共軛高分子結合產生作用，以形成互穿網狀或半互穿網狀(intrepenetration or semi-interpenetration network)結構的複合物質；此電容器素子隨後套入鋁殼，以橡膠蓋封口，再進行充電老化修補電容器之漏電，完成此電容器製作。此複合物質同時具有導電性高分子的導電特性及另一非共軛高分子所具有的物理結構熱穩定性、機械性質及與電容器正負極間的界面接著性。



## 五、發明說明 (6)

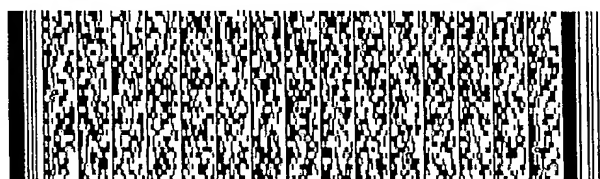
### 【實施例】

以電化學電解反應所形成之氧化鋁介電層之正極鋁箔與電化學腐蝕之高表面積負極鋁箔彼此以馬尼拉紙 (Manila paper) 作為隔離紙捲繞成電容器素子。取  $\text{Fe(III) tosylate}$  與溶劑溶解後，再與EDT單體混合，並以上述之電容器素子含浸此一混合溶液。此一含浸混合溶液之電容器素子於高溫環境充分反應並累積達一定的電解質厚度後，以溶劑清洗並驅除素子中多餘的溶劑，之後將此素子浸泡於含有非共軛高分子之環氧樹脂的有機溶液中；此外，為了使非共軛高分子之單體或前驅物可以充分滲入導電性高分子之孔隙，因此必須控制非共軛高分子之單體或前驅物之粘度。本實施例藉由添加有機溶劑於環氧樹脂以降低其粘度，並且將環氧樹脂溶液的粘度控制於  $200\text{cps}/25^\circ\text{C}$  左右。

此一含浸有環氧樹脂之電容素子隨後於高溫環境中驅除溶劑並使環氧樹脂充分進行交聯反應後套入鋁殼，以橡膠蓋封口，進行充電老化修補電容器之漏電，完成此一電容器製作。此一電容器隨後置於  $105^\circ\text{C}$  之環境中進行可靠度加速測試。本實施例共製作五顆電容器，其電容器特性、製程良率與可靠度加速試驗之良率結果如附件1所示。

### 【比較例】

如同實施例取  $\text{Fe(III) tosylate}$  以有機溶劑溶解後，再與EDT單體混合，並以實施例所述之電容器素子含



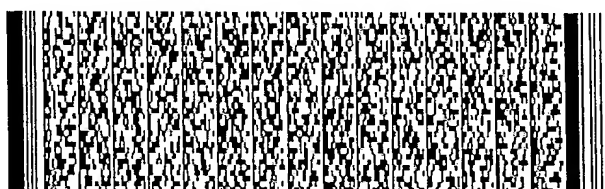
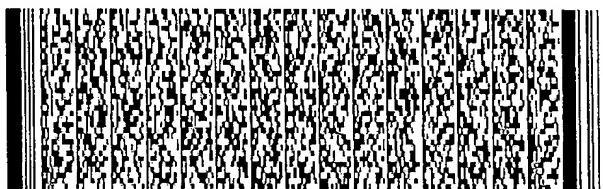
#### 五、發明說明 (7)

浸此一混合溶液。此一含浸混合溶液之電容器素子於高溫環境充分反應後並累積達一定的電解質厚度之後，以溶劑清洗並驅除素子中的溶劑後，套入鋁殼中並以橡膠蓋封口，進行充電老化修補電容器之漏電，完成此一電容器製作。此一電容器隨後置於 $105^{\circ}\text{C}$ 之環境中進行可靠度加速測試。本比較例共製作五顆電容器，其電容器特性、製程良率與可靠度加速試驗之良率結果如附件1所示。

本發明所採行之電容器製程良率測定以電容器通電一分鐘後漏電流小於 $250\text{mA}$ ， $120\text{Hz}$ 靜電容量大於 $330\text{mF}$ ， $120\text{Hz}$ 等效串聯電阻小於 $150\text{m}\Omega$ 為良品判定標準。可靠度測試是在 $105^{\circ}\text{C}$ ， $16\text{V}$ 直流電壓下以 $1000$ 小時之靜電容量變化小於 $10\%$ ，一分鐘漏電流小於 $250\text{mA}$ ， $120\text{Hz}$ 等效串聯電阻小於 $150\text{m}\Omega$ 為判定標準。電容器經過充電老化後之製程良品為可靠度測試之良率計算基準。

從附件1的結果可發現，雖然以比較例步驟所製作之電容器的 $120\text{Hz}$ 等效串聯電阻與實施例相近，但是從電容器開始含浸電解質經過清洗、乾燥、封裝及充電老化等製程步驟之後的製程良率卻優於比較例，而且經過可靠度測試之後，仍可保持優良的特性；反之，以比較例之製程步驟所製作之電容器製程良率不如實施例，且經過 $1000$ 小時的可靠度測試之後，一半的電容器的一分鐘漏電流紛紛大幅爬升，良率僅及 $50\%$ 。

以上所述者，僅為本創作其中的較佳實施例而已，並非用來限定本創作的實施範圍；即凡依本創作申請專利範



五、發明說明 (8)

圍所作的均等變化與修飾，皆為本創作專利範圍所涵蓋。



圖式簡單說明

第1圖係為本發明之電容器結構示意圖；

附件1係說明本發明所揭露之電容器特性、製程良率與可靠度加速試驗之良率結果比較表。

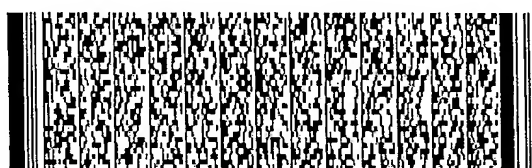
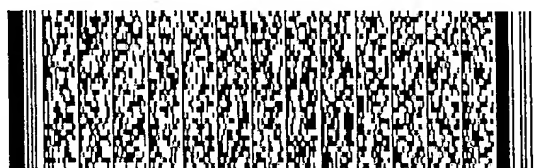
【圖式符號說明】

- 1 正極鋁
- 2 氧化鋁介電層
- 3 電解質
- 3-1 導電性高分子
- 3-2 非共軛高分子
- 4 隔離紙
- 5 負極鋁



## 六、申請專利範圍

1. 一種固態電解電容器，係包含填充於一電容器素子正負極間之一電解質，其特徵在於該電解質係由一導電性高分子以及一非共軛高分子產生作用所形成之一導電性複合物質所構成，其中該電解質介於該固態電解電容器之正負極之間。
2. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該導電性複合物質係包含一互穿網狀結構(intrepenetration network) 導電性複合物質。
3. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該導電性複合物質係包含一半互穿網狀結構(semi-interpenetration network) 導電性複合物質。
4. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該導電性高分子係為一共軛導電性高分子，係選自一（口塞）吩化合物(thiophene)、一（口比）咯(pyrrole)、一苯胺(aniline)以及此三種單體之相關衍生物之導電性高分子化合物所組成群組中之一個。
5. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該導電性高分子係為一聚3,4乙烯二氧（口塞）吩(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))。
6. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該非共軛高分子係選自一含有環氧基(epoxy)、一含有氫氧基(hydroxyl)以及含有羧基(carboxyl)之高分子化合物所組成之群組中之一個。
7. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該



#### 六、申請專利範圍

非共軛高分子係選自一含有環氧基(epoxy)、一含有氫氧基(hydroxyl)或含有羧基(carboxyl)之前驅化合物所組成之群組中之一個。

8. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該非共軛高分子係選自一含有環氧基(epoxy)、一含有氫氧基(hydroxyl)或含有羧基(carboxyl)之前驅物所構成交聯化合物所組成之群組中之一個。

9. 如申請專利範圍第1項所述之固態電解電容器，其中該電容器素子之外圍係包覆一層非共軛高分子層。

10. 一種固態電解電容器之製造方法，該方法步驟包含有：

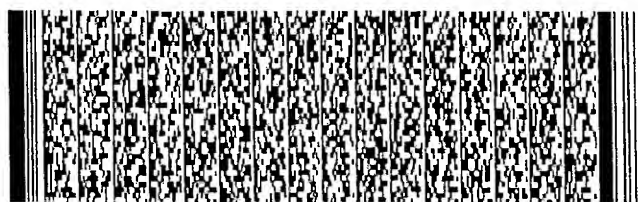
於一電容器素子之正負極間填入一導電性高分子；

將該電容器素子含浸於一非共軛高分子溶液中，並在一適度條件下引發聚合與交聯反應，藉以於該電容器素子之正負極間形成一導電性複合物質；及

封裝該電容器素子並且進行充電老化以修補該電容器素子之漏電。

11. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該非共軛高分子溶液係包含一非共軛高分子單體。

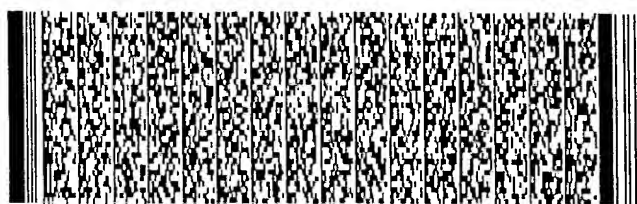
12. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該非共軛高分子溶液係包含一非共軛高分子前驅物。

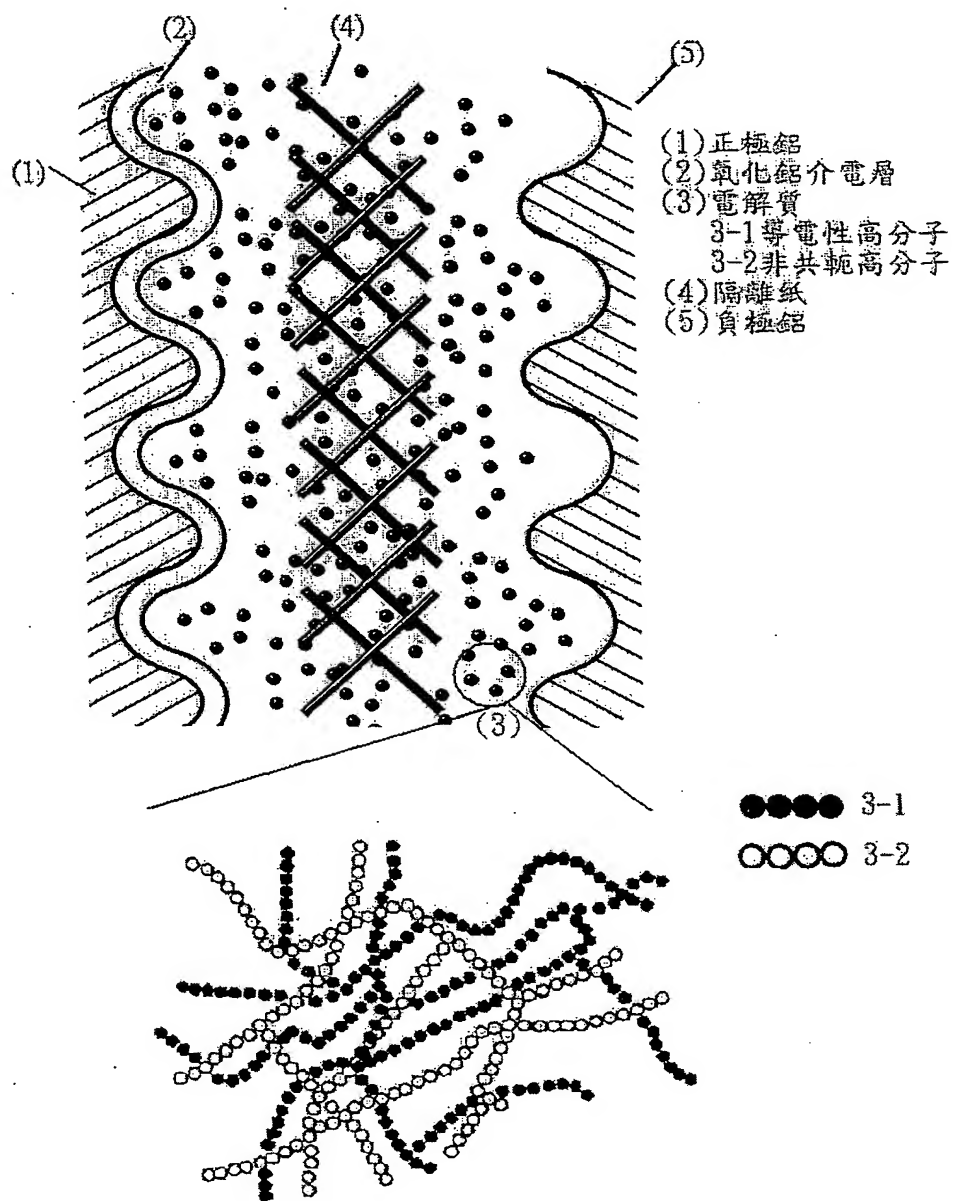




#### 六、申請專利範圍

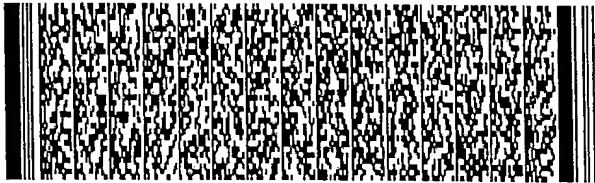
13. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該導電性高分子係為一共軛導電性高分子，係選自一（口塞）吩化合物(thiophene)、一（口比）咯(pyrrole)、一苯胺(aniline)以及此三種單體之相關衍生物之聚合高分子組成群組中之一個。
14. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該導電性高分子係為一聚3,4乙炔二氧（口塞）吩(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))。
15. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該非共軛高分子係選自一含有環氧基(epoxy)、一含有氫氧基(hydroxyl)以及含有羧基(carboxyl)之高分子化合物所組成之群組中之一個。
16. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該非共軛高分子係選自一含有環氧基(epoxy)、一含有氫氧基(hydroxyl)以及含有羧基(carboxyl)之前驅物所構成之交聯化合物之組成群組中之一個。
17. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該導電性複合物質係包含一互穿網結構(intrepenetration network)導電性複合物質。
18. 如申請專利範圍第10項所述之固態電解電容器之製造方法，其中該導電性複合物質係包含一半互穿網結構(semi-intrepenetration network)導電性複合物質。



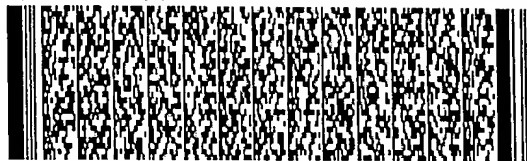


第1圖

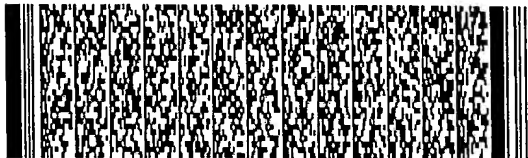
第 1/16 頁



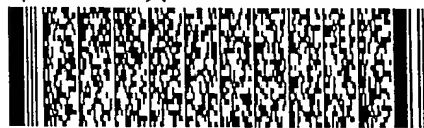
第 2/16 頁



第 2/16 頁



第 3/16 頁



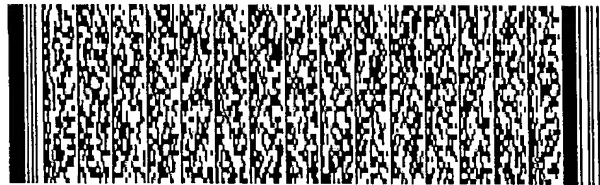
第 4/16 頁



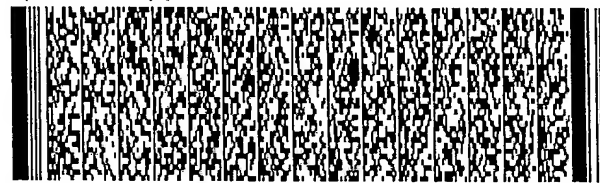
第 5/16 頁



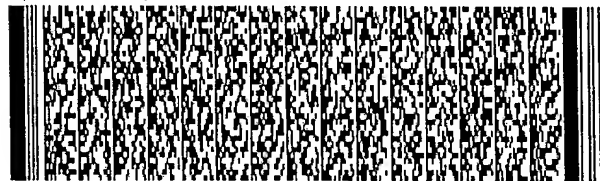
第 5/16 頁



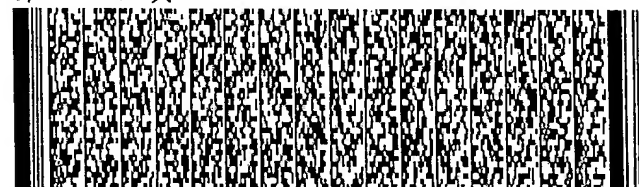
第 6/16 頁



第 6/16 頁



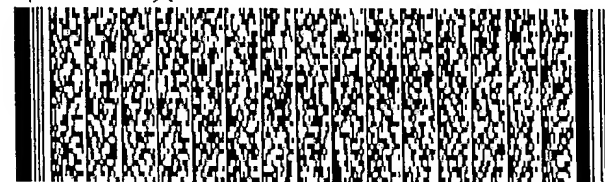
第 7/16 頁



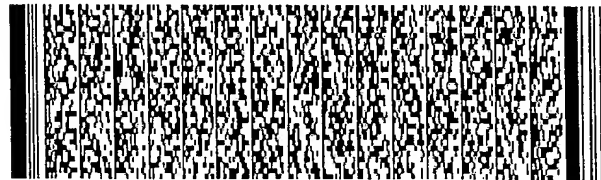
第 7/16 頁



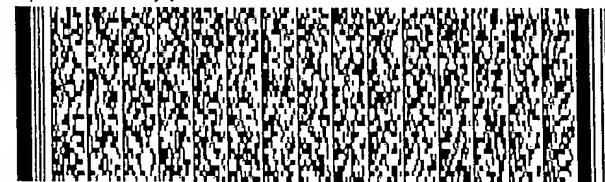
第 8/16 頁



第 8/16 頁



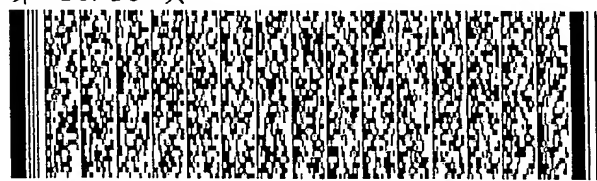
第 9/16 頁



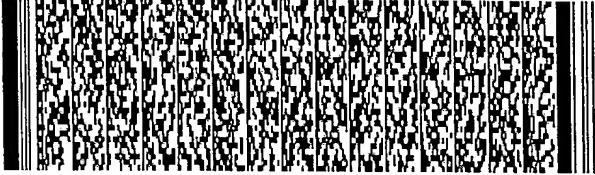
第 9/16 頁



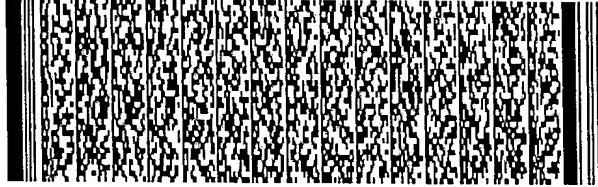
第 10/16 頁



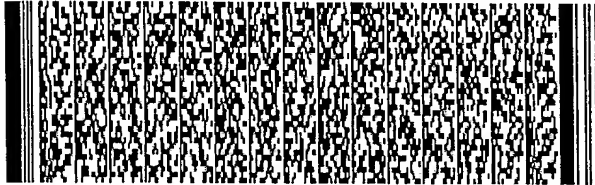
第 10/16 頁



第 11/16 頁



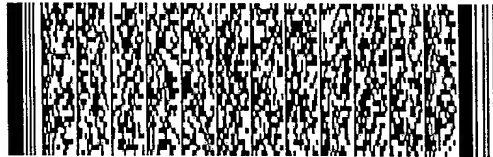
第 11/16 頁



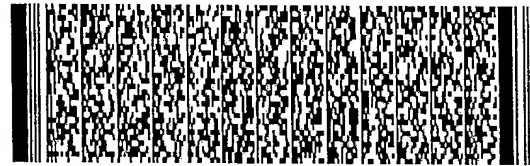
第 12/16 頁



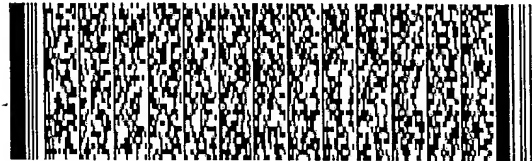
第 13/16 頁



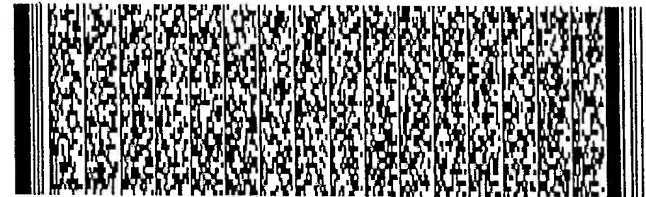
第 14/16 頁



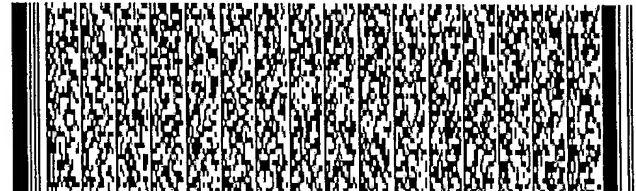
第 14/16 頁



第 15/16 頁



第 16/16 頁



表一、實施例及比較例所製作之電容器特性、製程良率與可靠度加速試驗之良率結果

充電老化後特性					可靠度測試 1000 小時					
	120Hz		100KHz 等效聯電阻 (mΩ)	漏電流 (μA)	良率 (%)	120Hz		100KHz 等效聯電阻 (mΩ)	漏電流 (μA)	良率 (%)
	靜電容量 (μF)	等效聯電阻 (mΩ)				靜電容量 (μF)	等效聯電阻 (mΩ)			
實施例	343	98	8	204.0	100	344	99	7	2.96	100
	348	102	7	124.2		348	106	7	28.4	
	351	105	8	83.8		354	106	7	8.48	
	350	102	7	18.6		350	108	7	3.12	
	349	111	7	51.0		342	111	7	4.82	
比較例	<u>349</u>	<u>119</u>	<u>7</u>	<u>296</u>	80	-	-	-	-	50
	353	103	8	32.9		346	105	8	3.32	
	353	107	8	57.3		354	106	8	4.08	
	357	103	8	37.3		<u>6.7</u>	<u>27130</u>	<u>7680</u>	<u>&gt;20000</u>	
	350	121	8	230		<u>345</u>	<u>122</u>	<u>7</u>	<u>481</u>	